



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 833 207 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
01.04.1998 Patentblatt 1998/14

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03F 7/033**

(21) Anmeldenummer: **97116604.6**

(22) Anmeldetag: **24.09.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV RO SI**

(30) Priorität: **27.09.1996 DE 19639767**

(71) Anmelder:  
**DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND)  
GMBH  
61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Dudek, Dietmar, Dr.  
63225 Langen (DE)**  
• **Hinz, Konrad  
63303 Dreieich (DE)**  
• **Struck, Bernd  
63303 Dreieich (DE)**

(54) **Flexographische Druckformen für UV härtbare Druckfarben**

(57) Photopolymerisierbare Druckplatte mit verbesserter Resistenz gegenüber UV-härtbaren Druckfarben enthaltend in einer elastomeren Schicht mindestens ein thermoplastisch elastomeres Blockcopolymer zusammengesetzt aus zwei oder mehreren Polymerblöcken, bestehend aus aromatischen Vinyleinheiten, und einem oder mehreren Polymerblöcken, bestehend aus Isopren- und/oder Isopren/Butadien- Einheiten, mit einem Vinylbindungsgehalt von höchstens 70%, mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens 20°C und mit einer Peak-Temperatur einer primären Dispersion von  $\tan \delta$  von höchstens 30°C.

**EP 0 833 207 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Druckplatte umfassend einen Schichtträger, mindestens eine photopolymerisierbare Schicht, eine elastomere Schicht enthaltend mindestens ein thermoplastisch elastomeres Blockcopolymer und mindestens einen Photoinitiator oder ein Photoinitiatorsystem, und eine Deckschicht und eine daraus hergestellte flexographische Druckform.

Es ist bekannt, für die Herstellung von flexographischen Druckformen photopolymerisierbare Druckplatten zu verwenden, bei denen die Druckoberfläche durch bildmäßiges Belichten einer durch aktinische Strahlung photopolymerisierbaren Schicht und anschließendes Entfernen der unbelichteten, nicht photopolymerisierten Druckplattenbereiche erzeugt wird. Beispiele hierfür finden sich in den folgenden Patenten: DE-C 22 15 090, US-A 4,266,005; USA 4,320,188; US-A 4,126,466 und US-A 4,430,417.

Solche photopolymerisierbaren Druckplatten setzen sich üblicherweise aus einem Schichtträger, ggf. einer Haft- oder anderen Unterschicht, einer oder mehreren photopolymerisierbaren Schichten, ggf. einer elastomeren Zwischenschicht und einer Deckschicht zusammen.

Eine bevorzugte Methode zur Herstellung solcher mehrschichtigen, photopolymerisierbaren Druckplatten ist ein Verfahren, bei dem in den Spalt eines Kalanders eine vorher extrudierte, photopolymerisierbare Masse eingeführt und zwischen einen Träger und ein Deckelement kalandriert wird, wodurch eine photopolymerisierbare Schicht zwischen ihnen gebildet wird. Aus der EP-B 0 084 851 ist ein Herstellungsverfahren für eine mehrschichtige, photopolymerisierbare Druckplatte bekannt, die zwischen der Deckschicht und der photopolymerisierbaren Schicht eine weitere elastomere Schicht besitzt.

Die photopolymerisierbaren Schichten enthalten polymere Bindemittel, photopolymerisierbare Monomere, Photoinitiatoren und weitere Hilfsstoffe wie Weichmacher, Füllstoffe, Stabilisatoren, u.s.w. Als polymere Bindemittel werden üblicherweise thermoplastisch elastomere Blockcopolymere verwendet, wie sie in der DE-C 22 15 090 beschrieben sind. Dies sind im allgemeinen A-B-A Blockcopolymere mit thermoplastischen Blöcken A und elastomeren Blöcken B, insbesondere lineare und radiale Blockcopolymere mit Polystyrolendblöcken wie z.B. Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol, (Polystyrol-Polyisopren)<sub>4</sub>Si oder die entsprechenden Butadienpolymere. Für spezielle Anwendungen, wie z.B. für die Verbesserung der Eigenschaften von Druckplatten mit speziellen Monomeren (EP 0 525 206) oder zur Herstellung von Druckplatten ohne Monomerzusatz (EP-A 0 696 761), ist auch die Verwendung von Polymeren mit einem bestimmten Vinylbindungsgehalt bekannt. Ähnliche Blockcopolymere und deren Verwendung im Straßenbau und bei der Automobilherstellung sind in der EP-B 0 362 850 beschrieben. Für die Herstellung von flexographischen Druckformen werden jedoch bevorzugt Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol- und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymere eingesetzt.

Häufig entsprechen jedoch die nach dem Stand der Technik hergestellten Druckformen nicht den in der Praxis im Flexodruck gestellten Anforderungen. Insbesondere bei der Verwendung von UV-härtbaren Druckfarben sind sie nicht genügend resistent gegenüber dem Eindiffundieren von Farbbestandteilen. Dies führt im Laufe des Drucks zu einer Schichtdickenzunahme, einer Veränderung der Bildgeometrie an der Druckformoberfläche und einer Abnahme der Shore A Härte. Dies wiederum äußert sich im Druckbild als unerwünschte Bildelementverbreiterung von positiven Bildelementen bzw. als Zulaufen von feinen negativen Bildelementen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, flexographische Druckformen mit verbesserter Resistenz gegenüber UV-härtbaren Druckfarben zur Verfügung zu stellen, die die beschriebenen Nachteile der Druckformen des Standes der Technik nicht aufweisen, ohne daß andere wesentliche Eigenschaften der photopolymerisierbaren Druckplatten oder der flexographischen Druckformen negativ beeinflußt werden.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch eine photopolymerisierbare Druckplatte umfassend einen Schichtträger, mindestens eine photopolymerisierbare Schicht, eine elastomere Schicht enthaltend mindestens ein thermoplastisch elastomeres Blockcopolymer und mindestens einen Photoinitiator oder ein Photoinitiatorsystem, und eine Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die elastomere Schicht mindestens ein thermoplastisch elastomeres Blockcopolymer zusammengesetzt aus zwei oder mehreren Polymerblöcken, aufgebaut aus aromatischen Monomeren, und einem oder mehreren Polymerblöcken, aufgebaut aus Isopren- und/oder Isopren/Butadien-Einheiten, mit einem Vinylbindungsgehalt von höchstens 70%, mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens 20°C und mit einer Peak-Temperatur einer primären Dispersion von  $\tan \delta$  von höchstens 30°C, enthält, und eine hieraus hergestellte flexographische Druckform.

Überraschenderweise wird durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Polymere in der elastomeren Schicht die Beständigkeit von flexographischen Druckformen gegenüber UV-härtbaren Druckfarben wesentlich gesteigert. Desweiteren zeigen die aus den erfindungsgemäßen Materialien hergestellten Druckformen eine gute Farbübertragung.

Als erfindungswesentliche Blockcopolymere werden thermoplastisch elastomere Blockcopolymere verwendet, die zwei oder mehrere Blöcke aufgebaut aus aromatischen Monomeren und einen oder mehrere Blöcke aufgebaut aus Isopren- bzw. Isopren/Butadien-Einheiten enthalten. Bevorzugt werden Polystyrol- und Polyisopren-Blöcke verwendet. Insbesondere Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Dreiblockcopolymere sind bevorzugt.

Der Vinylbindungsgehalt der erfindungsgemäßen Blockcopolymere beträgt höchstens 70%, bevorzugt 30 - 60%, und wird, wie in der EP-B 03 62 850 beschrieben, mittels NMR Spektren bestimmt. Die Glasübergangstemperatur der erfindungsgemäßen Polymere beträgt höchstens 20°C, bevorzugt -20 - +10°C. Die Peaktemperatur einer primären Dispersion von  $\tan \delta$  beträgt höchstens 30°C, bevorzugt -10 - +25°C, und wird, wie in der EP-B 0 0362 850 beschrieben, mittels visko-elastischen Bestimmungen mit einem Rheovibron® Gerät der Firma Orientec Corp. ermittelt. Der Polystyrolgehalt der erfindungswesentlichen Polymere beträgt 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 - 25 Gew.-%. Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  dieser Polymere beträgt 30000 bis 280000, bevorzugt 60000 - 220000. Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  eines aromatischen Block beträgt 3000 bis 40000, das eines Vinylgruppen enthaltenden Elastomerblocks 10000 bis 200000.

Die erfindungswesentlichen Polymere können allein oder auch als Mischungen mit anderen thermoplastisch elastomeren Blockcopolymeren, die einen Vinylbindungsgehalt  $\leq 20\%$  aufweisen, verwendet werden. Bevorzugt werden Polymermischungen verwendet. Die Menge der erfindungswesentlichen Polymere beträgt in diesem Fall nicht weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 20 - 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der polymeren Bindemittel. Die Gesamtmenge der Bindemittel in der elastomeren Schicht beträgt 50 - 95 Gew.-%.

Besonders geeignet als weitere Blockcopolymere sind die in der DE-C 22 15 090; der US-A 4,320,188; der US-A 4,197,130; der US-A 4,430,417 oder der US-A 4, 162,919 beschriebenen. Insbesondere lineare und radiale Blockcopolymere mit Polystyrolendblöcken wie z.B. Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol, (Polystyrol-Polyisopren)<sub>4</sub>Si oder die entsprechenden Butadienpolymere sind als Bindemittel geeignet, solange sie mit den erfindungswesentlichen Bindemitteln kompatibel sind. Besonders bevorzugt werden Polyisopren enthaltende Polymere verwendet. Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Blockcopolymere liegt üblicherweise zwischen 80 000 und 300 000, bevorzugt zwischen 100 000 und 250 000. Ein Anteil von Polystyrol von 10 - 40 Gew.-% ist vorteilhaft, vor allem ein Gehalt von 15 - 30 Gew.-%.

Üblicherweise enthält die elastomere Schicht einen Photoinitiator oder ein Photoinitiatorsystem, wie z. B. Methylbenzoin, Benzoinacetat, Benzophenon, Benzil-dimethylketal, Ethylanthrachinon/4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon. Als weitere Zusätze können Farbstoffe, Füllstoffe, Weichmacher, etc. verwendet werden, wie sie in der EP-B 0 084 851 beschrieben sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen elastomeren Schicht erfolgt durch Gießen aus Lösungsmitteln wie Toluol, Aceton, Methylethylketon, Alkoholen, etc oder Gemischen der genannten Lösungsmitteln oder durch Extrusionsbeschichtung direkt auf eine übliche Deckschicht wie z.B. Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat. Anschließend wird die Schicht getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 0,01 bis 0,5 mm, bevorzugt 0,025 bis 0,12 mm.

Zwischen der Deckschicht und der elastomeren Schicht befindet sich ggf. eine dünne nicht klebende, mit dem Entwicklerlösungsmittel entfernbare Polymerschicht. Bevorzugt verwendet werden Polyamide, Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat oder ähnliche Polymere, die transparente und reißfeste Filme bilden. Die Schichtdicke beträgt 0,0025 bis 0,038 mm.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen elastomeren Schichten ist, daß keine speziellen photopolymerisierbaren Druckplatten mit geänderter Zusammensetzung hergestellt werden müssen. Es können handelsübliche photopolymerisierbare Druckplatten verwendet werden, auf die lediglich die zusätzlichen Druckschichten aufgebracht werden müssen. Die Herstellung solcher flexographischer Druckformen für die Anwendung von UV-Farben ist somit einfacher und kostengünstiger.

Die photopolymerisierbaren Schichten der Druckplatten enthalten üblicherweise Blockcopolymere, wie sie z.B. in der DE-C 22 15 090; der US-A 4,320,188; der US-A 4,197,130; der US-A 4,430,417 oder der US-A 4, 162,919 beschriebenen. Insbesondere lineare und radiale Blockcopolymere mit Polystyrolendblöcken wie z.B. Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol, (Polystyrol-Polyisopren)<sub>4</sub>Si oder die entsprechenden Butadienpolymere sind als Bindemittel geeignet. Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Blockcopolymere liegt üblicherweise zwischen 80 000 und 300 000, bevorzugt zwischen 100 000 und 250 000. Ein Anteil von Polystyrol von 10 - 40 Gew.-% ist vorteilhaft, vor allem ein Gehalt von 15 - 30 Gew.-%.

Als ethylenisch ungesättigte Verbindungen in den photopolymerisierbaren Schichten werden die bekannten einfach oder mehrfach ungesättigten Monomere wie z.B. Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern. Geeignet sind auch Mischungen aus mono- und polyungesättigten Verbindungen wie sie in der DE-C1 37 44 243 und der DE-A 36 30 474 beschrieben werden. Als Beispiele für die additionspolymersierbaren Verbindungen seien genannt: Butylacrylat, Isodecylacrylat, Tetradecylacrylat, 2-Hexyloxyethylacrylat, 1,4-Butandiol diacrylat, 1,6-Hexandiol dimethacrylat, 1,6-Hexandiol diacrylat, Trimethylolpropan triacrylat und Dipentaerythritol monohydroxypentacrylat.

Desweiteren enthalten die photopolymerisierbaren Schichten einen der bekannten Photoinitiatoren oder ein Photoinitiatorsystem, z.B. Methylbenzoin, Benzoinacetat, Benzophenon, Benzil-dimethylketal, Ethylanthrachinon/4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon.

Die photopolymerisierbare Schicht enthält allgemein 60 - 95 Gew.-% Bindemittel oder Bindemittelgemisch, 5 - 30 Gew.-% Monomer oder Monomermischung und 0,5 - 5 Gew.-% Initiator. Weitere Hilfsmittel wie z.B. Füllstoffe, Farb-

stoffe, Antioxidantien, Ozonschutzmittel, thermische Polymerisationsinhibitoren und Plastifizierungsmittel können in den üblichen Mengen enthalten sein.

Als Schichtträger für die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Druckplatten eignen sich z.B. Folien aus den verschiedensten filmbildenden synthetischen Polymeren. Bevorzugt werden Polyester und Polyester-Polyamid-Folien, die ggf. mit einer Haftschrift und/oder einer Antihaloschicht versehen sein können, verwendet, insbesondere Polyethylenterephthalfolien.

Die Herstellung der photopolymerisierbaren Druckplatte erfolgt nach den üblichen Verfahren. Bevorzugt wird sie durch Extrudieren und anschließendes Kalandrieren der photopolymerisierbaren Masse zwischen die Trägerschicht und ein Deckelement durchgeführt. Dieses Verfahren wird in der EP-B1 0 084 851 beschrieben. Das Deckelement besteht aus einer Deckfolie, einer erfindungsgemäßen elastomeren Schicht und ggf. einer biegsamen Polymerschicht wie sie schon beschrieben wurden.

Die bildmäßige Belichtung der photopolymerisierbaren Druckplatte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren durch ein Negativ, wobei die Deckschicht der photopolymerisierbaren Druckplatte üblicherweise vor der bildmäßigen Belichtung entfernt wird.

Aktinische Strahlung beliebiger Herkunft und Art kann bei der Herstellung der flexographischen Druckformen benutzt werden. Geeignete Strahlungsquellen hierfür sind beispielsweise Quecksilberdampflampen, Glühlampen mit speziellen Leuchtstoffen, die Ultraviolettlicht emittieren, Argonglühlampen und Fotolampen. Am geeignetsten hiervon sind die Quecksilberdampflampen, insbesondere Ultraviolettlichtlampen und UV-Leuchtstofflampen.

Vor oder nach der bildmäßigen Belichtung kann eine vollflächige Rückseitenbelichtung durchgeführt werden. Diese Belichtung kann diffus oder gerichtet erfolgen. Als Belichtungsquellen können alle auch für die bildmäßige Belichtung üblichen Strahlungsquellen verwendet werden.

Das Auswaschen der nicht photopolymerisierten Bereiche der Druckplatte kann mit geeigneten Entwicklerlösungen, wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie n-Hexan, Petrolether, hydrierte Erdölfraktionen, Limonen oder anderen Terpenen oder Toluol, Isopropylbenzol, etc., Ketonen wie z.B. Methylethylketon, halogenierte Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Trichlorethan oder Tetrachlorethylen, Estern wie z.B. Essigsäure- oder Acetessigsäureester oder Gemischen der genannten Lösungsmittel, durchgeführt werden. Zusätze wie Tenside oder Alkohole sind möglich. Nach dem Trocknen können die so erhaltenen Druckformen zur Herstellung einer klebfreien Druckoberfläche in beliebiger Reihenfolge nachbelichtet und/oder chemisch nachbehandelt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen. Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, falls nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Die mittleren Molekulargewichte der Polymere sind als Zahlenmittel  $M_n$  angegeben.

#### Beispiel 1

35  $\mu\text{m}$  dicke elastomere Schichten bestehend aus 96,5% eines Bindemittelgemischs aus VS-3 Polymer der Fa. Kuraray, Japan, (Vinylbindungsgehalt 37%, Glastemperatur  $-17^\circ\text{C}$ , Peaktemperatur von  $\tan \delta$   $-3^\circ\text{C}$ , Polystyrolgehalt 20%), und Cariflex 1107 der Fa. Shell (Bindemittelverhältnis gemäß Tabelle 1), 3% Irgacure 651 und 0,5% eines handelsüblichen blauen Farbstoffs wurden durch Vergießen von 25%igen Lösungen (Toluol/Isopropanol, 9:1) an einem Schlitzgießer und anschließendes Trocknen hergestellt. Diese Schichten wurden dann auf die Photopolymerschichten üblicher Flexodruckplatten Cyrel® UVP der Firma DuPont unter Hitze und Druck aufgebracht. Diese Platten wurden anschließend in der für photopolymere Flexodruckplatten üblichen Weise verarbeitet (dh. belichtet, ausgewaschen und nachbelichtet). Aus Vollflächenbereichen wurden  $3 \times 3$  cm große Stücke geschnitten und deren Gewicht und Schichtdicke bestimmt. Dann wurden die Proben für 24 Stunden mit UV-Farbe (Magenta der Fa. Hartmann) überschichtet, gesäubert und erneut vermessen. Die prozentuale Gewichtszunahme und die Schichtdickenzunahme der jeweiligen Proben sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Material			%Gew.-Zunahme	Dickenzunahme (µm)
1. ohne elastomere Schicht			1,78	27
2. mit elastomerer Schicht				
Verhältnis der Bindemittel				
	VS-3	1107		
a)	3,5	1	1,23	4
b)	2	1	1,28	15
c)	1,6	1	1,32	15

### Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Druckplatte umfassend einen Schichtträger, mindestens eine photopolymerisierbare Schicht, eine elastomere Schicht enthaltend mindestens ein thermoplastisch elastomeres Blockcopolymer und mindestens einen Photoinitiator oder ein Photoinitiatorsystem, und eine Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß

die elastomere Schicht mindestens ein thermoplastisch elastomeres Blockcopolymer zusammengesetzt aus zwei oder mehreren Polymerblöcken, bestehend aus aromatischen Vinyleinheiten, und einem oder mehreren Polymerblöcken, bestehend aus Isopren- und/oder Isopren/Butadien-Einheiten, mit einem Vinylbindungsgehalt von höchstens 70%, mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens 20°C und mit einer Peak-Temperatur einer primären Dispersion von  $\tan \delta$  von höchstens 30°C, enthält.

2. Photopolymerisierbare Druckplatte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vinylbindungsgehalt des thermoplastisch elastomeren Blockcopolymeren höchstens 40% beträgt.

3. Photopolymerisierbare Druckplatte gemäß Anspruch 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastisch elastomere Blockcopolymer ein Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Dreiblockcopolymer ist.

4. Photopolymerisierbare Druckplatte gemäß Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polystyrolgehalt des thermoplastisch elastomeren Blockcopolymeren 10-30 Gew.-% beträgt.

5. Photopolymerisierbare Druckplatte gemäß Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des thermoplastisch elastomeren Blockcopolymeren höchstens 0°C beträgt.

6. Photopolymerisierbare Druckplatte gemäß Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Bindemittel ein Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol Blockcopolymer mit einem Vinylbindungsgehalt  $\leq$  20% verwendet wird.

7. Photopolymerisierbare Druckplatte gemäß Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des thermoplastisch elastomeren Blockcopolymeren gemäß Anspruch 1-5 20 - 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der polymeren Bindemittel beträgt.

8. Photopolymerisierbare Druckplatte gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der photopolymerisierbaren Schicht und dem Deckelement eine weitere polymere Schutzschicht vorhanden ist.

**10.** Flexographische Druckform herstellbar aus einer photopolymerisierbaren Druckplatte gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55